

A<sub>3</sub>

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225302

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl.

C01B 3/34

(21)Application number : 07-058203

(71)Applicant : MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 23.02.1995

(72)Inventor : KUSAKA RYOHEI  
TAKAHASHI TOSHIO

## (54) PRODUCTION OF HYDROGEN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing hydrogen, capable of making the concentration of carbon monoxide in a mixed gas to be fed to a PSA process into not larger than fixed value, minimizing the capacity of an adsorption column of the PSA process and surely reducing the residual CO concentration in a product hydrogen gas to not larger than an allowable value.

CONSTITUTION: This method for producing hydrogen comprises subjecting a desulfurized petroleum-based hydrocarbon and steam to high-temperature steam reforming reaction in a reaction tube of external heating type packed with a catalyst, subjecting a formed reformed gas comprising hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and methane to CO modifying reaction on a catalyst of a high-temperature column, treating the prepared mixed gas rich in hydrogen by a PSA device to produce high-purity hydrogen. In this method, when operation load of a hydrogen production device is raised, steam is injected into the reformed gas to be sent to the high-temperature modifying column to reduce the concentration of carbon monoxide in the gas to be sent to the PSA device to not larger than a fixed value.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225302

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 3/34

C 0 1 B 3/34

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-58203

(22) 出願日 平成7年(1995)2月23日

(71) 出願人 000176752

三菱化工機株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 日下 亮平

川崎市川崎区大川町2番1号三菱化工機株式会社内

(72) 発明者 高橋 俊夫

東京都港区三田1-4-28三菱化工機株式会社内

(54) 【発明の名称】 水素の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水素製造装置の負荷が大きくなった場合に、P S A工程に入る混合ガス中の一酸化炭素の濃度を一定値以下にして、P S A工程の吸着塔の容量を小さくできるとともに、製品水素ガス中の残存C O濃度も確実に許容値以下にできる水素の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 脱硫した石油系炭化水素をスチームとともに触媒を充填した外熱式の反応管中で高温水蒸気改質反応を行わせ、生成する水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンからなる改質ガスを高温変成塔の触媒上でC O変成反応を行わせ、得られる水素リッチの混合ガスをP S A装置で処理して高純度の水素を製造する水素の製造方法において、水素製造装置の運転負荷が高くなった場合に高温変成塔に入る前記改質ガス中にスチームを注入してP S A装置に入るガス中の一酸化炭素の濃度を一定値以下にすることを特徴とする水素の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】脱硫した石油系炭化水素をスチームとともに触媒を充填した外熱式の反応管中で高温水蒸気改質反応を行わせ、生成する水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンからなる改質ガスを高温変成塔の触媒上でCO変成反応を行わせ、得られる水素リッチの混合ガスをPSA装置で処理して高純度の水素を製造する水素の製造方法において、水素製造装置の運転負荷が高くなった場合に高温変成塔に入る前記改質ガス中にスチームを注入してPSA装置に入るガス中の一酸化炭素の濃度を一定値以下にすることを特徴とする水素の製造方法。

【請求項 2】請求項 1 記載の水素の製造方法において、PSA装置を出る製品水素中の一酸化炭素の濃度を連続測定してその濃度が増加傾向にある場合には、高温変成塔に入る改質ガスに注入するスチーム量を増量することを特徴とする水素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石油系炭化水素を原料にして、水蒸気改質反応によって得られる改質ガスを精製して高純度の水素を製造する水素の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石油の重質留分の水素化分解用、あるいは水素化脱硫用に必要な大容量の水素ガスは、従来次の方法によって製造されている。すなわち、原料のLPG、ナフサ等の石油系炭化水素をコバルト-モリブデン系水添触媒、酸化亜鉛等の吸着触媒を用いて硫黄分をほぼ完全に除去した後（脱硫工程）、ニッケル系触媒を充填した外熱式の反応管内で、過熱した水蒸気とともに800℃前後の高温下で高温水蒸気改質反応を行わせて、水素濃度の高い改質ガスを生成させ（高温水蒸気改質工程）、続いて改質ガス中の一酸化炭素を水素に転換させるため、酸化鉄等からなる高温変成触媒上でCO変成反応を行わせ、水素リッチの混合ガスを得ている（CO変成工程）。

【0003】この後、水素リッチ混合ガス中の二酸化炭素、メタン、一酸化炭素を除去するためPSA装置で処理して、水素純度が、例えば99.99 vol %以上の高純度ガスを製造している（PSA工程）。PSA装置（Pressure Swing Adsorption）は、水素以外の成分を高圧下で選択的に吸着し、減圧下で脱着する吸着剤を充填した吸着塔を複数塔（4～10塔）設け、各塔をそれぞれ吸着-脱着-置換-昇圧からなるサイクリック運転を行わせるとともに、各塔間のサイクルを時間的にずらして、装置全体としては自動連続吸着装置として作動するように工夫した装置（以下、PSA装置という）である。

【0004】PSA装置は、原料ガス自体の圧力を利用する装置であるため、ユーティリティが不要で、運転経費が安く経済的であること、装置の維持管理が容易であ

ること等の利点があるため広く利用されているが、反面次のような問題を有していることも事実である。

【0005】前述のように、PSA装置で処理する水素リッチ混合ガスは、含有量の多い順から水素、二酸化炭素、一酸化炭素及びメタンの成分から成っているが、これらの成分の中で、製品水素を使用する前記の水素化分解装置あるいは水素化脱硫装置の方から最も含有量が少ないことが要求される成分は、一酸化炭素であり、その許容含有量も例えば20ppm程度と非常に少ない。

【0006】一方、PSA装置の吸着剤の方から見た場合、上記の混合ガス中の成分の中で、最も吸着しにくい成分は一酸化炭素であり、従ってPSA装置の装置容量は、装置に入る混合ガス中の一酸化炭素の設計最大濃度と、PSA装置を出る製品水素中の許容される残存一酸化炭素の濃度によって、大きく左右される。すなわち、PSA装置を経済的にコンパクトにするためには、装置に入る混合ガス中の一酸化炭素の最大濃度を極力小さくすることが最も有効であることが分かる。

【0007】ここでCO変成反応について考えてみると、この反応は発熱反応であり、平衡的には低温ほど反応は進行し、残存一酸化炭素は少なくなる。この低温で反応を行わせる触媒として、例えば200℃前後でも活性を有する低温変成触媒がある。低温変成触媒は、酸化銅、酸化亜鉛等を主成分とする触媒であるが、スタート時に水素ガスによる特別な還元操作が必要なこと、微量の硫黄化合物によっても容易に被毒され活性が低下するなどの難点があり、最近では使用されなくなってきている。

【0008】このため、最近の水素製造装置においては、CO変成工程は運転管理の容易な酸化鉄を主成分とする高温変成触媒のみで構成するのが一般的になっている。CO変成反応の平衡の他の特性として、変成塔に入るガス中のスチーム含有量が多い程、反応は有利に進むことである。しかし最近の水素製造装置においては、水蒸気改質工程は主に熱経済の理由から、原料炭化水素に対するスチーム量（スチーム/カーボン比と呼ばれる）を少なくして運転する傾向にあり、このためCO変成工程に入る改質ガス中のスチーム含有量も少なくなっているのが実情である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の従来技術の問題点を背景にしてなされたものであって、水素製造装置の負荷が大きくなった場合に、PSA工程に入る混合ガス中の一酸化炭素の濃度を一定値以下にして、PSA工程の吸着塔の容量を小さくできるとともに、製品水素ガス中の残存CO濃度も確実に許容値以下にできる水素の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】請求項 1 記載の発明の要旨とするところは、脱硫した石油系炭化水素をスチーム

とともに触媒を充填した外熱式の反応管中で高温水蒸気改質反応を行わせ、生成する水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンからなる改質ガスを高温変成塔の触媒上でCO変成反応を行わせ、得られる水素リッチの混合ガスをPSA装置で処理して高純度の水素を製造する水素の製造方法において、水素製造装置の運転負荷が高くなった場合に高温変成塔に入る前記改質ガス中にスチームを注入してPSA装置に入るガス中の一酸化炭素の濃度を一定値以下にすることを特徴とする水素の製造方法にあり、請求項2記載の発明の要旨とするところは、請求項1記載の水素の製造方法において、PSA装置を出る製品ガス中の一酸化炭素の濃度を連続測定してその濃度が増加傾向にある場合には、高温変成塔に入る改質ガスに注入するスチーム量を増量することを特徴とする水素の製造方法にある。

#### 【0011】

【作用】高温変成塔に入るガス組成（スチームも含む）が同じ場合には、高温変成塔を出るガス中の一酸化炭素の濃度は、装置負荷の増加とともに空間速度が大きくなるため、図2に図示されるように高くなる。従って、もしPSA装置の最高入口濃度を図2のB点でもって設計すれば、PSA装置の吸着塔の容量は相当大きなものになるが、本発明のようにA点でもって設計すれば、吸着塔の容量をかなりコンパクトにできる。さらに石油の水素化脱硫用に設置される水素製造装置においては、水素製造装置の容量は、いくつかの条件を考慮して相当の余裕をもって決定されるため、A点を超える高い負荷で運転される日数は、年間を通してそれ程多くないのが実状であり、装置負荷がA点を越えた場合に必要なスチーム注入のコストもそれ程嵩まないと云える。

【0012】CO変成工程で注入するスチームの量は、水蒸気改質工程での前記のスチーム／カーボン比から決まる改質ガス中のスチーム含有量、CO変成工程の反応温度から決まる平衡定数、CO変成工程出口の所定CO濃度などを用いて容易に計算により求められるので、最小限必要な少ないスチーム量を注入するよう制御できる。しかし、安全のためPSA工程を出る製品ガス中の一酸化炭素の濃度を常時測定して、万一増加傾向が見られる場合は、前記の注入スチーム量を増加する制御方法を採用することにより、製品ガス中のCO濃度を確実に許容値以下にできる。

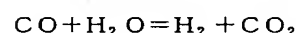
#### 【0013】

【実施例】以下、本発明の水素の製造方法の実施例について説明する。図1は本発明の実施例の概略系統図である。原料のLPG、ナフサ等の石油系炭化水素は、製品水素の一部を利用する脱硫用のリサイクルガスとともに、加熱炉にて400℃前後に予熱されてから、コバル

トーモリブデン系水素化触媒及び酸化亜鉛の吸着触媒が充填された脱硫塔に入り、原料中の硫黄化合物は全て水素化されて硫化水素になって、次いで吸着触媒により、ほぼ完全に除去される。

【0014】脱硫された原料炭化水素は、次いで400℃以上に過熱されたガス化剤である改質用のスチームとともに、ニッケル系触媒が充填された反応管等からなる改質炉に入り、燃料の燃焼熱により高温水蒸気改質反応に必要な反応熱を供給されて800℃前後で反応を終了し、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン等からなる改質ガスになって高温改質工程を出る。この後、改質ガスは、廃熱ボイラ等で熱回収されて、高温変成反応に好適な350℃前後まで下がって次工程に移る。

【0015】高温変成工程においては、改質ガス中の一酸化炭素は、酸化鉄を主成分とする高温変成触媒上で次のCO変成反応により、水素に転換される。



$$K_p = (\text{H}_2)(\text{CO}_2) / (\text{CO})(\text{H}_2\text{O})$$

Kpは平衡定数であり、反応温度の関数であって、反応温度が低いほど大きくなる。装置負荷が図2のA点より少ない負荷の場合は、変成塔触媒の空間速度が小さくなるため、反応温度を下げて平衡定数；Kpを大きくすることができ、それだけ変成塔出口のCO濃度を少なくすることができる。

【0016】しかし、装置負荷が増加して、A点より大きくなった場合は、空間速度も大きくなるため、反応温度を下げることはできない。代わりに、高温変成塔に入るガス中のスチーム量を増加すれば、Kpが一定下では、前記の平衡式から高温変成塔出口ガス中の残存一酸化炭素が減少することが分かる。またKpが一定のもとでは、高温変成塔出口ガス中の一酸化炭素を決めれば、前記の平衡式から注入するスチーム量は容易に計算により求められる。従って、高温変成工程出口の一酸化炭素を常時測定しながら、所定濃度より高くなってきた場合は、この平衡上必要なスチーム量を計算器で計算し、この計算値に近いスチーム量を制御器で設定して注入する。

【0017】さらに、PSA工程を出る製品水素中の一酸化炭素の濃度を常時測定して、増加傾向が見られる場合は、前記の平衡上必要な量より多くのスチーム量を注入することにより、製品ガス中のCO濃度を確実に許容値以下に維持できる。

【0018】原料炭化水素としてナフサを用いて、スチーム／カーボン比＝3.0で高温水蒸気改質して得られた改質ガスに本発明を適用したケースのガス組成、流量などの諸元を示す。

	改質ガス	変成ガス※1	変成ガス※2
CO	16.1%	5.0%	3.0%
CO <sub>2</sub>	11.2	19.7	21.2

H <sub>2</sub>	68.8	71.8	72.3
CH <sub>4</sub>	3.9	3.5	3.5
	100.0	100.0	100.0
乾ガス量(Kmol/H)	100.0	110.6	112.7
スチーム量(＃)	55.1	44.5	81.9
湿ガス量(＃)	155.1	155.1	194.6

※1；スチーム注入無しでCO変成したケース

※2；変成スチーム注入をしてCO変成したケース（本発明）

注入スチーム量；81.9-44.5+ (112.7-110.6)=39.5(㎏/H)

以上から、CO変成工程に入るガス量に対して約25%のスチーム量（100%負荷時）を注入することにより、吸着するCOの量を40%減少できることが分かる。

【0019】

【発明の効果】以上説明した水素の製造方法によれば、水素製造装置の負荷の高い時に、PSA装置に入るガス中のCO濃度を一定値以下にすることにより、PSA装

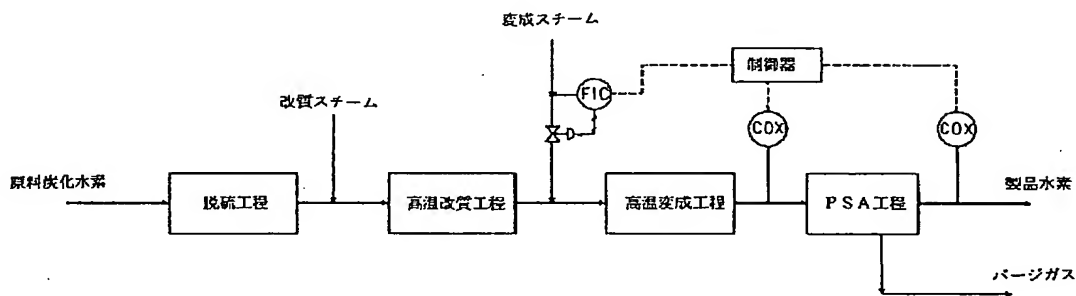
置の吸着塔の容量を小さくできるとともに、PSA装置を出る製品ガス中のCO濃度を確実に許容値以下にできる効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の概略系統図。

【図2】変成塔出口ガス中のCO濃度と装置負荷の関係を示す図。

【図1】



【図2】

